

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 51-146400

(43)Date of publication of application : 15.12.1976

(51)Int.CI. C01B 21/06

(21)Application number : 50-070629 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 11.06.1975 (72)Inventor : ICHISE TAAKI
AOKI TOSHI
WAKATSUKI MASAO

(54) PROCESS FOR PRODUCTION OF CUBIC BORON NITRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: Process to produce crystalline cubic boron nitride having large grains and well developed crystal-face with high yield.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特許公報

昭53-47239

⑤Int.C1.²

C 01 B 21/06

識別記号 ⑥日本分類

103 15 M 1

厅内整理番号 ⑦公告 昭和53年(1978) 12月 19日

6415-4G

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

④立方晶系窒化ほう素の製造方法

②特 願 昭50-70629

②出 願 昭50(1975)6月11日
公開 昭51-146400

④昭51(1976)12月15日

⑦發明者 市瀬多章

川崎市幸区小向東芝町1 東京芝浦
電気株式会社総合研究所内

同 育木寿男

同所

同 若槻雅男

同所

⑦出願人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72

⑦代理人 弁理士 鈴江武彦 外4名

⑤特許請求の範囲

1 Li_3N , Li_3BN_2 のうちの 1 種以上に Mg 金属、 Mg ほう化物のうちの 1 種以上を原子比で Li 成分 100 部に対し Mg 成分 4~8.5 部添加して触媒とし、これを六方晶系窒化ほう素と併存せしめて立方晶系窒化ほう素の熱力学的安定域内に保持することにより六方晶系窒化ほう素を立方晶系窒化ほう素に変換することを特徴とする立方晶系窒化ほう素の製造方法。

発明の詳細な説明

この発明は六方晶系窒化ほう素を触媒の存在下で立方晶系窒化ほう素に変換する方法に係り、特に多収量でしかもより大粒で結晶面のよく発達した立方晶系窒化ほう素結晶粒を得る方法に関する。

立方晶系窒化ほう素(以下 $c\text{BN}$ と略称する)はダイヤモンドに次ぐ硬さ、化学的安定性ではダイヤモンドをしのぐ特性を持ち、研削材料として注目されている物質である。 $c\text{BN}$ を製造するには種々の方法が考案されているが、最もよく知られ、また工業的にも利用されているのは、触媒の

存在下で六方晶系窒化ほう素(以下 hexBN と略称する)を約 5.5 Kbar, 1600°C 程度の圧力、温度で $c\text{BN}$ に変換する方法である。この場合、

触媒物質としては、従来、アルカリ金属、アルカリ土類金属、これらを含む合金、これらの窒化物或いはほう化物がよく知られている。特に Li 系の触媒についてはよく調べられており、 Li_3N あるいは Li_3BN_2 が特に有効な触媒とされている(例えば USP 3772428 参照)。ところが

5 リ土類金属、これらを含む合金、これらの窒化物或いはほう化物がよく知られている。特に Li 系の触媒についてはよく調べられており、 Li_3N あるいは Li_3BN_2 が特に有効な触媒とされている(例えば USP 3772428 参照)。ところが
10 これらの触媒を使って得られる従来の $c\text{BN}$ 結晶は一般に 50 μm 以下の微粒子でかつ結晶面の発達が乏しく、研削砥粒として十分な性能を示すに至っていない。のことから、十分に結晶面の発達した大粒の $c\text{BN}$ 結晶粒を製造する技術が望まれていた。

15 このような要求を満たす方法としては、例えば種結晶のエピタキシャル成長を何回も繰返して結晶粒を大きくする方法(USP 3192015)或いは Li_3BN_2 と B および原料の hexBN を適切に配合し、かつ 2~15°C/分の速度で温度をゆづくり上げつつ成長を継続させる方法(USP 3772428)等がある。しかし、これらの方法は、製造方法自体の技術的な難しさ、また時間と労力の大きいこと等から工業的にみて未だ満足できるものとはいえない。

この発明は種々の実験検討を重ねた結果改良された触媒を使用することにより、上記したような技術的な難しさを克服し、また多大の時間と労力を要することなく、大粒の結晶面のよく発達した $c\text{BN}$ を製造する方法を提供するものである。

即ち、この発明の方法は、 Li_3N , Li_3BN_2 のうちの 1 種以上に Mg 金属、 Mg ほう化物のうちの 1 種以上を原子比で Li 成分 100 部に対し Mg 成分 4~8.5 部添加して触媒とし、これを原料である hexBN と併存せしめて $c\text{BN}$ の熱力学的に安定な温度圧力を保つことにより、hexBN を $c\text{BN}$ に変換することを特徴とする。

3

発明者らの実験によれば、 Li_3BN_2 とhexBNを積層状に配置したものを50Kbarで1650°Cに5分間保持し、温度を下げ次いで圧力を下げて試料を取り出したところ、大部分は50μ以下のガラス破片状の黄色のcBN結晶粒が生成していた。一方、本発明法に従い、 Li_3BN_2 95重量部に対しMg金属を5重量部（原子比でLi成分100部に対しMg成分4部）添加した触媒を用いた他は上記と全く同様の条件でcBNを生成したところ、約50重量%以上が100μを越える結晶面のよく発達したやや赤味を帯びた黄金色のcBN結晶粒となっていた。 Li 成分に対しMgを増加させて同様の方法でcBNを生成すると、100μを越える結晶粒の割合が増加すると共に、結晶の色がこげ茶色ないし黒色の結晶面のよく発達した自形晶が得られた。また、Mgの添加量が増加するに従い、同じ圧力温度条件でもcBNの生成総量が著しく増加した。この結果は、この発明の方法においてMgを添加することが、生成するcBNの大粒化、結晶性の改善ばかりでなく、収量増加に寄与していることを示している。

Mg成分の添加量の範囲については生成するcBN結晶の大粒化、結晶性の改善および収量から決定される。まず、下限については、 Li 成分100部に対しMg成分4部以上でないとこれら効果が認められない。一方、Mgの許容される最大添加量は、生成されるcBN結晶の結晶性の改善が図られる範囲として制限される。即ち、添加されるMgの量が多くなると生成するcBNの量が増加し、かつ大粒化するが、余り多くなると結晶表面にはぼつぼつ穴のあいた欠陥の多いものが目立つようになつた。このような結晶表面の劣化がおこらない範囲で許容されるMgの最大添加量は、反応容器の種類にも多少依存するが、原子比で Li 成分100部に対しMg成分8.5部であつた。Mg成分を過大にすることによる結晶表面の劣化という傾向は、合成圧力を下げ反応速度をおとしても改善されなかつた。

この発明の方法では添加されるMg成分は基本的には金属の形で混合されることが重要である。実験によればMg成分を窒化物として、即ち Mg_3N_2 として添加した場合には、上述のごとき効果は認められなかつた。ただ、Mg成分をほう化物の形で添加した場合或いはMg金属とBを共

4

に添加した場合には生成するcBN結晶の大粒化、結晶性の改善という本発明の効果は有効に発揮される。Mgのほう化物は結合状態の異なるもの、例えば MgB , MgB_3 , Mg_3B_2 , MgB_4 , MgB_6 , MgB_{12} 等が推定されているが、一定の希望する結合状態のものを得る方法は現在の技術では十分確立されていない。しかし、これらの中間的あるいは混合された状態のものを使用して差支えないし、現実的にはMg金属とBを同時に添加する方法がよい。

即ち、 Li_3N , Li_3BN_2 のうちの1種以上にMgとBを添加したものを触媒として用いると、Mgの添加量が少くとも生成するcBN結晶の大粒化、結晶性の改善が認められる。 Li_3N あるいは Li_3BN_2 にBを添加して触媒とすると生成cBNの大粒化、結晶性改善に有効であることは、すでにUSP3772428に述べられているがその特許明細書によればBを添加するのみでは大粒化、結晶性改善の効果は出現せず、さらに原料hexBNの量と触媒総量の比を限定し、かつ反応温度を2~15°C/minの速度でゆっくり上昇させてはじめて大粒の効果が出現するとされている。発明者らの実験でも、 Li_3BN_2 にBのみを添加し、反応温度を一定に保つて合成したところ、ある程度の大粒化（約100ミクロン程度）および結晶性の改善の効果がみられたが、生成量が著しく減少していた。これに対し、本発明は Li_3N あるいは Li_3BN_2 にMgを添加することが基本であり、この添加によって原料hexBNと触媒量の比を限定することなく、また反応温度を操作することなく一定に保つても多収量で大粒化、結晶性改善をはかることができ、さらにBを添加するとMgの比較的小量の添加でもこれらの効果が有効に発揮できるのである。Bの許容される添加量は原子比で Li 成分100部に対し約4.5部以下である。これ以上Bを添加すると生成するcBNの量が著しく減少するので好ましくない。

実験によれば、 Li_3BN_2 90重量部、Mg 10重量部、B 20重量部を十分混合し、原料であるhexBNと積層状に配置したものを52Kbar、1650°Cに5分間保持し、温度を下げ次いで圧力を下げて生成物を調べたところ、Bを添加しない場合に比べてcBNの生成量は若干減少したが、大むね200μを越えるこげ茶色ないし黒色の結

晶面のよく発達したものが得られた。

なお、この発明においては、 Li_3N 、 Li_3BN_2 に Mg 、 Mg のほう化物あるいは Mg と B を添加するには、これらの添加物が Li_3N あるいは Li_3BN_2 と均一に混合されることが望ましい。例えば Li_3BN_2 を乳鉢で十分粉碎し、この中に#325以下の Mg 金属粉をたんねんに混ぜ合わせる方法が有効である。

また、触媒の元成分として Li_3BN_2 ではなく Li_3N を使用する場合には、まず $c\text{BN}$ の生成反応がおこらない低い圧力で Li_3N および Mg が溶解する条件に一定時間保ち、安定な溶媒とした後、 $c\text{BN}$ の生成する圧力まで上昇させる方法を探ると特に有効である。

この発明の方法で、 Li_3N あるいは Li_3BN_2 に Mg 、 Mg のほう化物あるいは Mg と B を添加した触媒がなぜ生成する $c\text{BN}$ 結晶を大粒化し、結晶面を発達させ、更に収量を増加させるのかは、未だ十分明らかにされてはいない。しかし、本発明の触媒の作用において、 Li_3N あるいは Li_3BN_2 と Mg あるいは Mg のほう化物が、単に、夫々独立に触媒作用をなしているのではないことおよび添加物質が Mg より他の既知触媒物質であつてはならないことは明らかである。本発明の触媒作用は、 Li_3N あるいは Li_3BN_2 の触媒作用に Mg が特に相乗的に作用して出現していると認められる。即ち Li_3N あるいは Li_3BN_2 のみを触媒にしたときには約50μ以下の粒子しか生成できないし、 Mg あるいは Mg のほう化物、あるいは Mg_3N_2 のみを触媒にしたときには、単結晶はえられず一部結晶面の出た不完全な結晶が多数集合した多結晶体になる傾向が著しい。また Li_3N あるいは Li_3BN_2 に対する添加物として、 Mg あるいは Mg のほう化物のかわりに Mg_3N_2 を、あるいは別の触媒物質である Be 、 Ca あるいはそれらの窒化物を添加しても本発明の効果が發揮されないことを実験的に確めた。なお本発明で Mg_3N_2 が有効に作用しなかつたことから、本発明の触媒作用が窒素不足、換言すればB過剰の条件下で有効に作用していると考えられる。 Mg 単体の添加であつても、一般に触媒作用は窒化物のかたちで作用すると信じられており、 Mg は原料のhexBNの一部と反応し $3\text{Mg} + 2\text{BN} \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2 + 2\text{B}$ としてBを放出することが予想されるから

である。しかし前述のように Li_3BN_2 に B のみを添加しただけでは、大粒化、結晶性改善の効果は小さいだけでなく $c\text{BN}$ の収量が低下するのに対し、 Mg を添加すると大粒化、結晶性の改善の促進と共に収量低下を防止できる点を考慮すると、単に B と等価な効果ではなく、 Mg の存在そのものがおよぼす作用があることは明らかである。また別の効果として添加した Mg が Li_3N あるいは Li_3BN_2 を分解してしまう酸素不純物に対する酸素ゲッターの作用を果たし、これが本発明の効果に寄与している可能性も考えられる。実際に、通常の反応容器で $c\text{BN}$ を生成する場合、 Li_3N あるいは Li_3BN_2 が酸素に侵されて変質するのを防止することは困難である。そして、例えば

Li_3BN_2 に B のみを添加して $c\text{BN}$ を生成する場合には、USP 3772428に述べられているように原料のhexBNの量を制限し、かつ合成中に触媒が酸化するのを極力防ぐため温度を徐々に上げるという操作を行つてはじめて $c\text{BN}$ の大粒化が達成される。これに対し、触媒に Mg を添加しておくと、合成後試料を取り出した後も触媒部分は十分有効に残留している。即ち、本発明の方法では原料のhexBNの量を制限する必要なく、また触媒は有効に残るので合成温度は最初から一定に保つても $c\text{BN}$ の大粒化は達成され、またこの合成の容易さが $c\text{BN}$ の収量増加にもつながっていると思われる。

この発明を実施するための高圧力高温装置は、目的とする圧力、温度が発生可能なものであれば、いかなる型のものでもよい。第1図、第2図に以下の実施例で用いた反応容器を示す。第1図の反応容器は反応室11がTaあるいはMo製の円筒12と上下端のカーボンディスク13a、13bおよびMo板14a、14bで閉じよれるように構成されている。15は伝圧材のバイロフエライトである。また、第2図の反応容器は反応室21がカーボン製の円筒22と上下端のカーボンディスク23a、23bおよびMo板24a、24bで構成され、伝圧材25としてタルクあるいはバイロフエライトを用いた。また、以下の実施例で説明する圧力は、Bi I→II(25.5Kbar)、Te(36.7Kbar)、Ba I→II(55Kbar)の相変態に伴う電気抵抗値の変化を検出することによつて校正した。熱起電力の圧力依存に関する

補正は行つてない。また、以下の実施例において、 Li_3N は Li 金属を窒素気流中で450～500℃に30分間保持して合成したもの。

Li_3BN_2 は Li_3N とhexBN粉末を等モル混合し、窒素気流中で700～750℃に3時間保持して合成したものを使用した。

実施例 1

* #325以下のMg粉末と Li_3BN_2 粉末とを下表の重量比で混合し、それぞれを第1図の反応容器にhexBNと交互に積層状に充填した。これに圧力50Kbarを加え更に温度を1650℃に上げて5分間保持した後、温度、圧力の順に下げて試料を取り出した。なお、No.1は参考例である。

No.	1	2	3	4	5
Mg	0	5	10	20	33
Li_3BN_2	100	95	90	80	67
Mg/Li(原子比)		4.3/100			4.08/100

No.1では約60m \varnothing のcBNが生成し、これを150メッシュ(100 μ)のふるいにかけたところ、約45m \varnothing が通過した。また、このcBNは黄色で外形はガラスの破片状であり、結晶面は殆んど見られなかつた。No.2およびNo.3の触媒では100～150m \varnothing のcBNが生成した。これらを同様に150メッシュのふるいにかけたところ60～100m \varnothing が不通過であつた。得られた結晶はやや赤味を帯びた黄金色で結晶面がよく発達していた。No.4では約150m \varnothing のcBNが生成した。これを同様に150メッシュのふるいでふるつたところ約100m \varnothing が不通過であつた。黄金色の結晶とけげ茶色で結晶面が著しく発達した200 μ をこえる粒子とが混在して生成された。No.5では200m \varnothing 以上のcBNが生成した。殆んど全てけげ茶色の結晶であるが、生成量が多いため粒相互がつながつてできた。

なお、No.5の触媒で圧力を48.5Kbarに下げて同様に合成したところ、生成量は約100m \varnothing で、150メッシュのふるいにかけたところ殆んど不通過であり、黒色の111面のよく発達したcBN結晶が得られた。

実施例 2

Li_3BN_2 に対しMgを重量比でMg/ Li_3BN_2 = 20/80, 30/70, 50/50の割合で

混合し、それを第2図の反応容器にhexBNと交互に積層状に充填した。混合比50/50のものは原子比にするとMg/Li = 81/100である。そして、圧力52Kbarを加え、更に温度を1650℃にして5分間保つた後、温度、圧力

15の順に下げて試料を取り出した。Mg/ Li_3BN_2 = 20/80および30/70の触媒を用いたものは大部分が100 μ をこえる透明度の高い黄金色の結晶面のよく発達したcBN結晶となつた。

Mg/ Li_3BN_2 = 50/50の場合には殆んど透明の結晶、白濁した結果、黒色の結晶が混合された状態で生成され、大部分100 μ をこえる大きさであつた。

実施例 3

Mg 10重量部、 Li_3BN_2 90重量部に対し、Bを10重量部加えてよく混合した触媒とhexBNとを交互に積層状に第1図の反応容器に充填した。これに圧力50Kbarを加え温度1650℃に5分間保つた。温度、圧力の順に下げ試料を取り出したところ、大部分100 μ をこえる黄金色からけげ茶色の結晶面のよく発達したcBN結晶が約100m \varnothing 得られた。

実施例 4

実施例3において、Bを20重量部えた他は全く同様にして合成を行つた。触媒の各成分の原子比はLi : B : Mg = 1 : 0.4 : 0.09である。生成したcBNは約60m \varnothing であつたが、200～300 μ のけげ茶から黒色の結晶面が非常に発達した粒であつた。

実施例 5

Mg 20重量部と Li_3N 80重量部をよく混合し、これとhexBNを第1図の反応容器に交互に積層状に充填し、圧力45Kbar、温度1650℃に1分間保ち、ついで温度を1650℃に保つたまま圧力を52Kbarに上げて5分間保持して

9

cBNを合成した。大部分は100~200μのこげ茶色のcBN結晶となつていた。

実施例 6

MgとBを等重量混合し、第1図の反応容器に充填し、20Kbarで1400℃に30分間保持してMgのほう化物を製造したところ、やや黒色氣味の金色の生成物となつた。この生成物30重量部に対しLi₃BN₂を90重量部加えてよく混した。そして、この混合物とhexBNを第1図

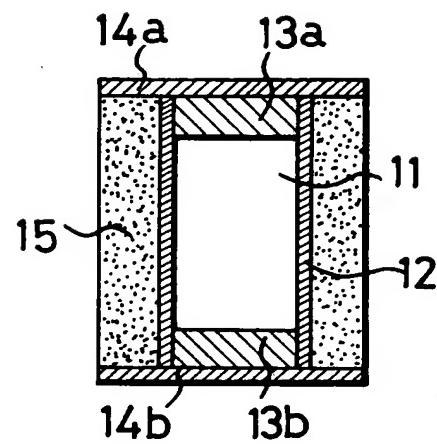
10

の反応容器に積層状に充填し、50Kbar、1650℃に5分間保持してcBNを合成した。大部分が100~200μのこげ茶色のcBNが生成した。

5 図面の簡単な説明

第1図および第2図はそれぞれこの発明の実施例に用いたcBN生成用の反応容器を示す断面図である。

第1図



第2図

